Kinetik der Polymerisation des Cyclopentadiens und der Depolymerisation des Dicyclopentadiens sowie Messung der Sättigungsdrucke der beiden reinen Substanzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Günter König

aus Berlin-Mariendorf

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1937
Tag der Promotion: 27. Januar 1938.

N 95

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten:

Dozent Dr. habil. G. R. Schultze,
Prof. Dr. P. Günther.

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit.

Inhaltsverzeichnis:

I. Einleitung.

II. 1. Versuchsanordnung.
2. Arbeitsweise.
3. Darstellung von reinem Cyclopentadien und Dicyclopentadien.

III. Versuchsergebnisse:
1. Dampfdrucke.
2. Polymerisation.
3. Depolymerisation.
4. Fremdgaseinfluß.
5. Gleichgewichtsmessungen.

IV. Diskussion.

V. Zusammenfassung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0055

I. Einleitung.

Die Untersuchung von Polymerisationsreaktionen stellt für den Chemiker ein dankbares Arbeitsgebiet dar. Zeugnis dessen ist eine umfangreiche Literatur gerade in den letzten fünf Jahren. Wurde die wissenschaftliche organische Chemie in dieser Richtung besonders durch die Entdeckung und eingehende Durcharbeitung der Diels-Alder-Synthese [1]) bereichert, so ist die physikalisch-chemische Erforschung der Polymerisationsreaktionen besonders durch H. Mark [2]), H. Staudinger [3]) und K. Hess [4]) und ihre Schulen gefördert worden.

Aber nicht nur wissenschaftlich, sondern auch technisch verlangt das Gebiet der Polymerisations- und Kondensationsreaktionen das größte Interesse. Einerseits gründet sich die Produktion synthetischer Stoffe, etwa der Harze, Lacke und des Kautschuks [5]) auf die Kenntnis solcher Reaktionen, andererseits sind derartige Umsetzungen als Teilreaktionen bei der Gewinnung von Polymerisations- [6]), Spaltungs- und Hydrierungsbenzin [7]) von technisch größter Bedeutung.

Berücksichtigt man nun, was über den physikalisch-chemischen Mechanismus des Reaktionsablaufes dieser Prozesse bekannt ist, so ist festzustellen, daß die wissenschaftlichen Grundlagen bisher nur äußerst wenig geklärt sind. Polymerisations- und Kondensationsreaktionen und ihre Kinetik wurden gerade in den letzten Jahren meistens an Stoffen untersucht, die zu komplizierten

---

[1]) Zusammenfassendes Referat: Alder u. Stein: Angew. Chem. 50, 510 (1937).

[2]) Zusammenfassendes Referat und weitere Literatur: H. Mark: Angew. Chem. 50, 348 (1937).

[3]) Vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann: Z. phys. Chem. B. 34, 187 (1936).

[4]) Vgl. neuere Arbeiten i. d. Z. phys. Chem.

[5]) „Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren", Verl. Chemie 1937.

[6]) R. Heinze, Chem. Fabrik 9, 109 (1936).

[7]) G. R. Schultze: Habil. Arb. Berlin 1935.

Endprodukten führten[1]); es sei dabei nur an die erheblichen Unterschiede der theoretischen Folgerungen gedacht, die Mark bezw. Staudinger und ihre Schüler aus dem Studium der Polystyrolbildung gezogen haben.

Angesichts dieser Sachlage sollte nunmehr eine Substanz untersucht werden, die bei der Polymerisation zu einem einheitlichen Endprodukt führt; denn es stand zu erwarten, daß unter diesen Umständen für die Aufklärung des Mechanismus besonders günstige Verhältnisse vorlagen. Auch sollte sich nach Möglichkeit das Studium der Reaktion auf eine Untersuchung in der Gasphase beschränken, um allen Komplikationen der flüssigen Phase aus dem Wege zu gehen. Für die Untersuchungen wurde das Cyclopentadien gewählt, einmal, weil es bei erhöhter Temperatur den obigen Forderungen bestens genügt, dann aber auch, weil seine Struktur so wie die seiner Polymerisationsprodukte durch die Arbeiten von Alder und Stein[2]) eingehend erforscht ist, und schließlich, weil gerade das Cyclopentadien bei den Verharzungserscheinungen des unraffinierten Spaltbenzins[3]) und des ungenügend gereinigten Leuchtgases[4]) eine erst neuerdings klar erkannte Rolle spielt.

Während ich mit der Durchführung der nachfolgenden Dissertation beschäftigt war, erschienen zwei vorläufige Mitteilungen über die Kinetik der Polymerisation von Cyclopentadien, die eine von Wassermann und Khambata[5]), die andere von Kistiakowsky und Mears[6]). Wenn auch im großen und ganzen die Ergebnisse dieser Arbeiten von mir bestätigt werden konnten, so bleibt festzustellen, daß der vorläufige Charakter jener Mitteilungen keinerlei Rückschlüsse auf die Versuchsmethodik und ihre Genauigkeit gestattet und daß sich im einzelnen auch Unterschiede zwischen meinen Versuchen und denen der genannten Autoren ergeben.

---

[1]) The Phenomena of Polymerisation and Condensation. A General Discussion, Faraday Soc. 1935, 1—412.

[2]) Alder u. Stein: Angew. Chem. 47, 837 (1934).

[3]) Birch und Scott: Ind. Eng. Chem. 24, 49 (1932).

[4]) Fullweiler: Ind. Eng. Chem. 24, 969 und 1238 (1932).

[5]) Wassermann u. Khambata: Nature 137, 496/97 (1936).

[6]) Kistiakowsky u. Mears: J. A. C. S. 58, 1060 (1936).

II.

1. Versuchsanordnung.

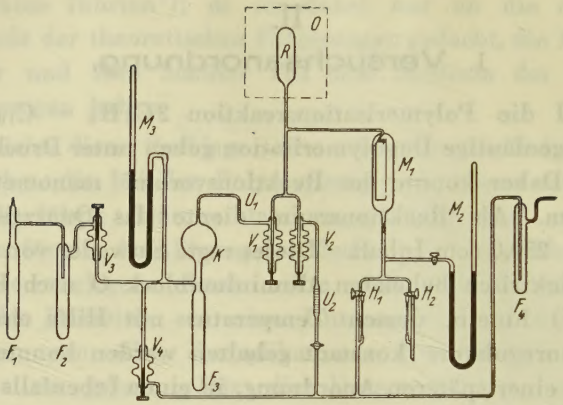
Sowohl die Polymerisationsreaktion $2C_5H_6 = C_{10}H_{12}$, wie auch die gegenläufige Depolymerisation gehen unter Druckänderung vor sich. Daher konnte der Reaktionsverlauf manometrisch verfolgt werden. Als Reaktionsraum diente das Quarzgefäß R (s. Fig. 1) von 250,0 ccm Inhalt. Dieses ragte entweder von unten her in einen elektrisch beheizten Aluminiumblock O nach Bodenstein und Plaut[1]) hinein, dessen Temperatur mit Hilfe eines Quecksilberthermoregulators konstant gehalten werden konnte, oder es tauchte, in einer späteren Anordnung, in einen (ebenfalls elektrisch beheizten) Ölthermostaten. Temperaturkonstanz von $\pm 0{,}1^0$ C war leicht zu erreichen. Ein kapillares Zuführungsrohr aus Quarz verband das Reaktionsgefäß über zwei heizbare Quarzventile V_1 und V_2 nach Bodenstein[2]) einerseits mit einer durch die Ausfrierfalle F_4 geschützten Quecksilberpumpe, andererseits mit dem Destillationsteil der Apparatur, von dem aus die Kohlenwasserstoffe eingelassen werden konnten. Das Reaktionsgefäß stand außerdem mit einem Quarzmanometer M_1 in direkter Verbindung, das in üblicher Weise als Nullinstrument gegen ein Quecksilbermanometer M_2 geschaltet war. Zwei Dreiweghähne H_1 und H_2 mit je einer kapillaren und normalen Rohrzuführung dienten der schnellen Einregulierung des Kompensationsdruckes im Mantel des Quarzmanometers. Der obere Teil des Quarzmanometers M_1, die Ventile V_1 und V_2 und die kapillaren Zuführungen, deren totes Volumen weniger als 0,5 % des Reaktionsraumes ausmachte, wurden durch elektrische Heizungen auf Temperaturen gehalten, die eine Verflüssigung des Reaktionsgemisches ausschlossen.

Das soeben beschriebene Kernstück der Versuchsanordnung war bei U_1 und U_2 durch Quarz-Glas-Übergangsstücke mit einer Glasapparatur verbunden, deren wesentliche Bestandteile anschließend, zugleich mit der Arbeitsweise, beschrieben werden sollen.

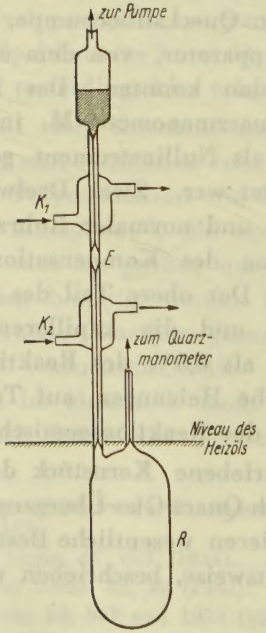
---

[1]) Bodenstein u. Plaut: Z. f. phys. Chem. A 110, 400 (1924).

[2]) Bodenstein: ebd. B 7, 387 (1930).



Figur 1.



Figur 2.

II. 2. Die Arbeitsweise.

Es mußte zwei Eigenschaften des Ausgangsmaterials Rechnung getragen werden, die die Vorbereitung der Versuche erschwerten. Einerseits ist das flüssige Cyclopentadien leicht oxydierbar, andererseits polymerisiert es sich schon bei Temperaturen um 0^0 C mit beträchtlicher Geschwindigkeit. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, jede Berührung mit der Luft auf ein Minimum zu beschränken und den flüssigen Kohlenwasserstoff vor den Versuchen ständig auf tiefen Temperaturen zu halten.

Das bei Normaldruck hergestellte — bereits sehr reine — Monomere, dessen Gewinnung unten (s. S. 13) näher beschrieben ist, wurde in die Tasche F_1 bei tiefen Temperaturen eingeschmolzen und (nach völliger Entfernung der Luft und Abpumpen einer Vorfraktion) von durchschnittlich -40^0 C auf -78^0 C weiter nach F_2 destilliert. Aus der Falle F_2 konnten nach Abschmelzen von F_1 für jeden Versuch kleinere Mengen nach F_3 destilliert werden. Dann wurde bei geschlossenem Bodenstein-Ventil V_3 der vorher kalt gehaltene Inhalt der Falle F_3 durch ein etwa 70^0 C warmes Wasserbad möglichst schnell in die ungefähr 1 l fassende Kugel K unter Vermeidung zu großer Überdrucke (Manometer M_3!) verdampft und das gasförmige Cyclopentadien durch Öffnen des Ventils V_1 in die vorher auf konstante Temperatur erhitzte, hochevakuierte Quarzapparatur eingelassen. Während der eigentlichen Reaktion konnten die Kugel K und die Falle F_3 wieder von restlichem, vielleicht teilweise polymerisiertem Cyclopentadien durch Abpumpen über Ventil V_4 gereinigt werden.

Bei der Messung der Depolymerisationsreaktion bereitete zuerst die Beschickung des Reaktionsgefäßes mit Dicyclopentadien größere Schwierigkeiten. Der Versuch, das Dimere auf ähnlichem Wege wie das Monomere in das Reaktionsgefäß hinein zu verdampfen, mißlang, da bei den dazu notwendigen Temperaturen von etwa 200^0 C die zu messende Zerfallsreaktion bereits eine sehr beträchtliche Geschwindigkeit hat. Auch der Versuch, das Dicyclopentadien in kleine Glaskugeln einzuschmelzen und aus einem zunächst kalt gehaltenen Ansatzstutzen mittels

elektromagnetischer Auslösevorrichtung in das heiße Reaktionsgefäß einzubringen, erwies sich als unzweckmäßig, da die Kugeln nicht, oder aber vorzeitig, platzten und da überdies das Reaktionsgefäß zwischen den einzelnen Versuchen geöffnet — also der Einwirkung der Luft ausgesetzt — werden mußte.

Sehr gut bewährt hat sich die in Fig. 2 abgebildete Schleuse, die die günstige Lage des Schmelzpunktes von reinem Dicyclopentadien (+32,3°) für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung ausnutzt:

Indem man die beiden Kühler K_1 und K_2 in sinnentsprechender Weise nacheinander mit warmem und kaltem Wasser beschickte, war es möglich, nicht nur eine recht gut zu dosierende Menge des durch leichtes Erwärmen verflüssigten Dicyclopentadiens in der Erweiterung E abzumessen, sondern auch in den auf Reaktionstemperatur gehaltenen Apparat in kürzester Zeit einzuschleusen. Während der Versuche wurde mit Hilfe einer Zirkulationspumpe heißes Öl aus dem Thermostaten an die Kapillare unterhalb von K_2 gespült.

Der hier beschriebenen Schleuse liegt ein ursprünglich von Bodenstein angegebener Gedanke zugrunde, der von G. R. Schultze in einer früheren Arbeit[1]) praktisch verwertet wurde. Wenn sich in der zitierten Arbeit größere Schwierigkeiten in der Handhabung derartiger „Ausfrierventile" zeigten, so arbeitete die hier verwandte Schleuse völlig störungsfrei. Das liegt im Gegensatz zu der früheren Verwendungsform wahrscheinlich daran, daß die Übergangszone „kalt — warm" äußerst klein ist und während der Versuchsdauer konstant bleibt.

Zur Untersuchung des Fremdgaseinflusses wurde vor dem Einbringen des Kohlenwasserstoffes Stickstoff, Wasserdampf oder Luft bis zu einem bestimmten Druck in das Reaktionsgefäß gelassen. Der besonders gereinigte Stickstoff[1]) wurde einem Quecksilbergasometer entnommen und durch eine mit Kohlensäure-Alkohol gekühlte Falle ins Reaktionsgefäß geleitet.

---

[1]) G. R. Schultze: Z. phys. Chem. B 5, 374 (1929).
[2]) Schultze u. Müller: Öl und Kohle 12, 923 (1936).

Das Wasser wurde durch längeres Pumpen bei mäßig erhöhter Temperatur entgast, bevor es in die Apparatur verdampfte.

Die zugesetzte Luft mußte ein Chlorcalciumrohr und eine auf —78° C gekühlte Falle passieren.

II. 3. Darstellung von reinem Cyclopentadien und Dicyclopentadien.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der beiden reinen Kohlenwasserstoffe diente das technische Dicyclopentadien der „Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich". Zwecks Darstellung des reinen Monomeren wurde das eben genannte technische Produkt — eine gelblich ölig-viskose Flüssigkeit — in einem Destillierkolben zwischen 160° und 180° C zum Sieden erhitzt. Bei diesen Temperaturen zerfällt Dicyclopentadien langsam zu einem geringen Teil in Monocyclopentadien (Siedepunkt 40,1°, s. u.). Letzteres kann vom Dimeren quantitativ durch fraktionierte Destillation in einer an den Kolben unmittelbar angeschmolzenen, auf einer Länge von 30 cm mit Glasperlen gefüllten Kolonne abgetrennt werden. Die Verwendung einer besonderen Anordnung zur Beschleunigung der Depolymerisation, wie sie von Stobbe und Reuß[1]) empfohlen wurde, erwies sich als unnötig, zumal bei zu großer Destillationsgeschwindigkeit Spuren des Dimeren in das Destillat gelangten. Durch die elektrische Beheizung des Kolbens war die Temperatur der Kolonne leicht konstant zu halten.

Das in einer Vorlage bei − 78° C aufgefangene Destillat war ein überaus reines Cyclopentadien, wie sich bei der jeweils nachfolgenden Destillation im Vakuum bei tiefen Temperaturen, ferner durch Kontrolle des Brechungsindex und schließlich aus der guten Übereinstimmung der an verschiedenen Proben gemessenen Dampfdrucke ergab.

Anfänglich schien es erforderlich, bei der leichten Autoxydierbarkeit des Monomeren und Dimeren[2]) die soeben

[1]) Stobbe u. Reuß: Lieb. Ann. Chem. 391, 151 (1912).
[2]) G. R. Schultze: J. A. C. S. 56, 1553 (1934).

beschriebene Zersetzungsdestillation in einer Atmosphäre reinen Stickstoffs durchzuführen. Indessen stellte sich diese Vorsichtsmaßnahme bald als unnötig heraus; denn einerseits verdrängt während der Gewinnung des Vorlaufs die siedende und destillierende Substanz die Luft aus dem Destillationsapparat, andererseits reagiert das in der Vorlage kondensierte Cyclopentadien bei —78° C selbst während mehrerer Tage nicht merklich mit Sauerstoff. Spuren von Peroxyd, die möglicherweise bei der beabsichtigten Untersuchung hätten stören können, wären — falls überhaupt vorhanden — bei den anschließenden Destillationen innerhalb der Versuchsapparatur (Fallen F_1 und F_2) entfernt worden.

Das so erhaltene Cyclopentadien wurde — falls seine unmittelbare Verarbeitung nicht möglich war — bei tiefen Temperaturen unter Hochvakuum in Ampullen eingeschmolzen und dauernd bei —78° C gehalten. Ein besonderer Versuch zeigte, daß Cyclopentadien unter diesen Bedingungen selbst nach sechs Monaten noch völlig unverändert geblieben war und denselben Brechungsindex wie am ersten Tage besaß.

Schwieriger gestaltete sich zunächst die Gewinnung von reinem Dicyclopentadien. Bei dem Versuch, das technische Produkt bei niedrigen Temperaturen durch Destillation im Vakuum zu reinigen, gingen Spuren leicht gefärbter Verunreinigungen mit über, die auch bei wiederholter Destillation nicht abgetrennt werden konnten.

Hier half ein Kunstgriff: das technische Dicyclopentadien wurde in der oben beschriebenen Weise depolymerisiert, unter Vakuum eingeschmolzen und bei normalen oder nur wenig erhöhten Temperaturen der Polymerisation überlassen. Je nach Höhe der Temperaturen (+20° bis +50° C) war die Polymerisation nach einigen Tagen bis Wochen beendet. Das so erhaltene Produkt, das von jenen gefärbten Verunreinigungen (mit ähnlichem Dampfdruck wie das Dicyclopentadien) völlig frei war, wurde nunmehr im Hochvakuum destilliert unter Verwendung einer Brühlschen Vorlage, die das Auffangen verschiedener Fraktionen ohne Unterbrechung der Destillation möglich machte.

III. Versuchsergebnisse:

1. Dampfdrucke.

Die Durchführung der eben erwähnten Destillation bei verschiedenen Drucken gab eine willkommene Gelegenheit, die Dampfdrucke des Dicyclopentadiens mit großer Präzision zu bestimmen. Hierbei wurden die verschiedenen Destillationsdrucke mit Hilfe einer Atmosphäre besonders gereinigten Stickstoffs auf die gewünschte Höhe einreguliert. Jeder einzelne Meßpunkt wurde also bei einer besonderen Destillation gewonnen, die mit einer völlig neuen Substanzprobe durchgeführt war.

Das benutzte Thermometer war mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeichten Thermometer verglichen und korrigiert worden.

Die gefundenen Dampfdrucke sind in der nachfolgenden Tab. 1 wiedergegeben. Sie wurden den nach der angegebenen Interpolationsformel berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 1.

Dampfdrucke von Dicyclopentadien.

Temp. ° C	p gefunden	p berechnet
50,7	7,5	8,6
50,8	8,0	8,6
76,0	29,5	29,5
95,6	69,0	68,2
102,8	91,0	90,7
106,1	100,5	100,2
108,1	112,0	111,3
109,6	117,0	117,7
111,6	126,2	126,8
126,1	210,7	213,3
139,7	333,0	335,9
150,3	469,5	468,7
166,5	—	760,0

$$(1)\quad \lg^{10} p = -\frac{10930}{4{,}573 \cdot T} + 8{,}316.$$

War bei diesen Destillationen reines Dicyclopentadien über ca. 125° C hinaus erhitzt worden, so war stets ein mit der Destillationszeit zunehmender Zerfall in Monocyclopentadien bemerkbar. Dieser Zerfall gab sich — auch dann, wenn er nur spurenweise auftrat, — sehr augenfällig dadurch zu erkennen, daß das prozentual im Destillat angereicherte Monomere den Schmelzpunkt des Destillats stark herabsetzte. Daraus erklären sich z. T. die Streuungen der gefundenen und berechneten p-Werte bei höheren Temperaturen (über 126°). Allerdings weichen die Werte nach beiden Richtungen hin ab, sodaß wahrscheinlich die angegebene Dampfdruckformel noch ein wenig verbessert werden könnte. Immerhin ist der Zerfall bei diesen Temperaturen noch so gering, daß mit jeweils einer neuen Beschickung leidlich brauchbare Dampfdrucke gemessen werden konnten. Selbst unter Atmosphärendruck erfolgt die Zersetzung in der Destillationskolonne so langsam, daß der aus der empirischen Formel berechnete Siedepunkt von 166,5° C mit nicht vorher erhitztem, reinem Kohlenwasserstoff beobachtet werden kann.

Aus der Formel 1 ergibt sich die Verdampfungswärme des Dicyclopentadiens zu rund 11 000 cal.

Die Dampfdrucke des Monocyclopentadiens wurden in üblicher Weise in einem statischen System mit einem Quecksilbermanometer und unter Verwendung eines gut gerührten Flüssigkeitsbades und eines geeichten Thermometers gemessen. Da bei Temperaturen über + 20° C die Polymerisation des flüssigen Cyclopentadiens eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt, so wurden mit jeder Einzelfüllung nur wenige Dampfdrucke bestimmt. Aus der Veränderung des Brechungsindex nach der Messung konnte ersehen werden, daß die Polymerisation in Ausnahmefällen höchstens ein Prozent erreicht hatte. Gerade aus der Kontinuität des Kurvenzuges, der aus zahlreichen Einzelversuchen mit frischer Substanz gewonnen wurde, kann man mit Sicherheit schließen, daß die Dampfdrucke des reinen Cyclopentadiens gemessen wurden.

Aus den praktisch gefundenen Werten wurde eine empirische

Dampfdruckformel (2) berechnet, die über den gesamten Meßbereich hin die Daten mit guter Annäherung wiedergibt. Eine vereinfachte Formel nach Art der Gleichung (1) kann angesichts des weiten untersuchten Meßbereichs bei der offenbar großen Änderung der spezifischen Wärme nicht angegeben werden; doch genügt unterhalb von 0 °C die Formel (3) und oberhalb die Formel (4) den gefundenen Werten bestens.

Fig. 3

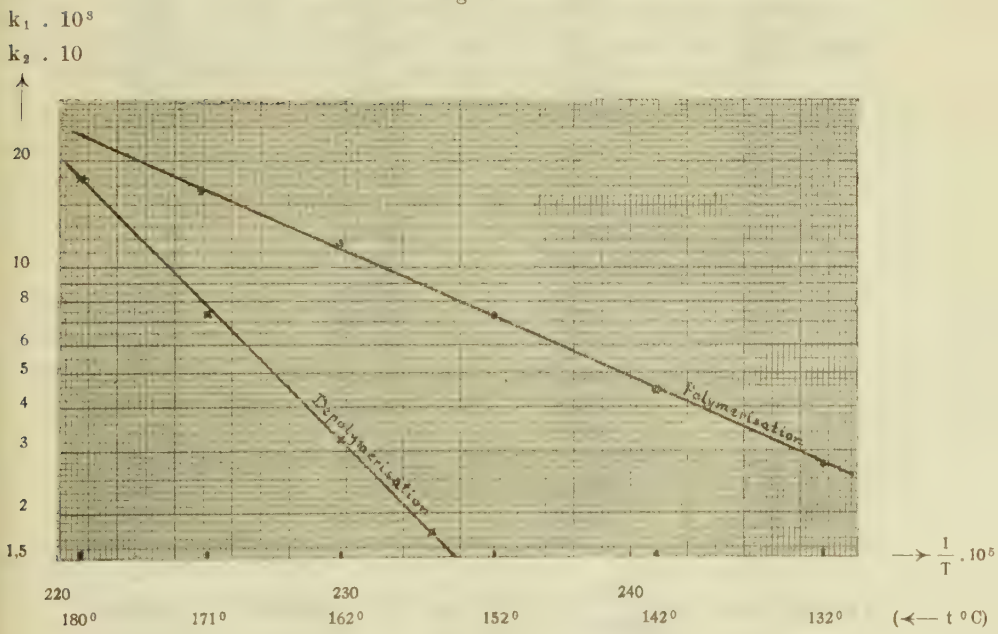


Tabelle 2.

Dampfdrucke von Cyclopentadien.

Temp. °C	p gefunden	p berechnet nach Formel (2)	p berechnet nach Formel (3) bezw. (4)
— 78,7	0,5	0,5	0,6
— 56,3	4,4	4,3	4,4
— 46,3	9,0	9,5	9,4
— 39,5	15,1	15,5	15,2
— 36,2	19,4	19,4	18,9
— 32,0	26,0	25,6	24,9
— 19,8	53,9	53,8	52,4
— 15,2	70,3	69,6	68,1
— 10,3	90,5	90,6	89,2
— 5,0	119,0	118,8	118,0
— 1,9	138,3	138,3	138,3
+ 0,7	156,8	156,7	156,8
+ 2,6	170,9	171,2	171,0
+ 5,2	192,8	193,0	192,1
+ 7,7	216,0	215,9	214,5
+ 15,4	300,0	300,3	297,1
+ 18,0	333,7	334,0	330,4
+ 20,1	363,0	363,2	359,6
+ 21,8	388,8	388,3	384,7
+ 25,0	436,0	439,2	436,0
+ 25,2	443,5	442,6	439,4
+ 25,3	444,9	444,2	441,0
+ 30,0	526,3	528,8	527,3
+ 32,4	576,5	576,5	576,3
+ 37,4	690,5	685,7	690,6
+ 40,1	760,0	751,0	759,9

(2) $\lg^{10} p = -\frac{8428}{4{,}573.T} + 1{,}75 \,.\, \lg^{10} T - 0{,}006792\, T + 6{,}5182$

(3) unterhalb 0° C: $\lg^{10} p = -\frac{7407}{4{,}573.T} + 8{,}111$

(4) oberhalb 0° C: $\lg^{10} p = -\frac{6827}{4{,}573.T} + 7{,}646$

Die mittlere Verdampfungswärme für das Cyclopentadien beträgt demnach im untersuchten Temperaturgebiet rund 7100 cal. Aus der Troutonschen Regel: $\frac{Q}{T_s} = 21{,}5$ folgt für die Verdampfungswärme der Wert 6700 cal.

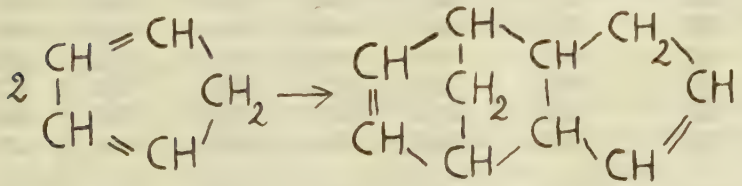
Die theoretisch erwartete Abnahme der Verdampfungswärme mit wachsender Temperatur ergibt sich qualitativ aus den empirisch gefundenen Werten.

Die wenigen, unter sich keineswegs übereinstimmenden Daten der Literatur weichen von diesen Messungen erwartungsgemäß z. T. beträchtlich ab. Das ist kaum verwunderlich, wenn man die großen Schwierigkeiten bedenkt, die die Dampfdruckbestimmung an derartig leicht veränderlichen Substanzen mit sich bringt, — Schwierigkeiten, die offenbar der Grund dafür sind, daß systematische Messungen bisher niemals durchgeführt wurden.

III. 2. Kinetik der Polymerisation.

Nachdem die recht langwierige und sorgfältige Reinigung der Ausgangssubstanzen zugleich auch die Möglichkeit zur Festlegung der Dampfdruckdaten geboten und sich hierdurch als erfolgreich erwiesen hatte, konnte nun zur eigentlichen Aufgabe unserer Untersuchung übergegangen werden.

Die Polymerisationsreaktion $2C_5H_6 = C_{10}H_{12}$ [1])



[1]) Alder u. Stein: Lieb. Ann. Chem. 485, 223 (1933).

wurde in einem Temperaturbereich von 132° bis 182° C und einem Druckgebiet von etwa 180 mm bis 510 mm messend verfolgt. Versuche, bei tieferer Temperatur zu messen, waren ergebnislos, da die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war, um verwertbare Meßdaten zu ergeben. Bei höheren Temperaturen waren wohl Messungen möglich, denn störende Nebenreaktionen waren nicht festzustellen; die Extrapolation des Anfangsdruckes war aber viel zu unsicher.

Das gewählte Druckgebiet war einerseits durch die relativ geringe Empfindlichkeit unseres Quarzmanometers, andererseits durch die Größe der Dampfdrucke der Substanzen begrenzt.

Die Art der Messung und ihre Auswertung soll ein Beispiel zeigen:

Tabelle 3.

Versuch 21 (Auszug). Temperatur 132,0° C.

Reaktionsdauer (Min.)	Druck	Druck-abnahme	x	a — x	x in %	$k_2 \cdot 10^6$
0	445,0	0	0	445,0	0	—
2,75	444,0	1,0	2,0	443,0	0,4	3,72
9,0	442,8	2,2	4.4	440,6	1,0	2,49
17,5	440,4	4,6	9,2	435,8	2,1	2,71
41,0	434,6	10,4	20,8	424,2	4,7	2,69
67,0	428,0	17,0	34,0	411,0	7,6	2,78
107	419,8	25,2	50,4	394,6	11,3	2,68
137	413,2	31,8	63,6	381,4	14,3	2,74
169	407,4	37,6	75,2	369,8	16,9	2,70
226	397,4	47,6	95,2	349,8	21,4	2,71
275	389,8	55,2	110,4	334,6	24,8	2,70
336	380,9	64,1	128,2	316,8	28,8	2,71
375	375,0	70,0	140,0	305,0	31,5	2,75
417	371,0	74,0	148,0	297,0	33,2	2,68
454	366,4	78,6	157,2	287,8	35,4	2,71
483	363,7	81,3	162,6	282,4	36,5	2,68
530	358,2	86,8	173,6	271,4	39,0	2,71
1350	312,2	132,8	265,9	179,4	59,7	2,46

Mittelwert: $2{,}71 \cdot 10^{-6}$

Da das Ausgangsgas unmittelbar in das heiße Reaktionsgefäß eingelassen werden mußte, so ließ sich der Anfangsdruck nur durch nachträgliche graphische Extrapolation ermitteln. x, die umgesetzte Menge Cyclopentadien, ausgedrückt in mm Hg-Druck, ist gleich der doppelten Druckabnahme Δp, da aus zwei verschwindenden Molen Cyclopentadien 1 Mol Dicyclopentadien entsteht. $a - x$ gibt den Partialdruck des noch vorhandenen Cyclopentadiens an. In der Spalte: „x in %“ ist der Prozentsatz des Umsatzes angegeben.

Die Konstante k_2 wurde nach der Gleichung für die Reaktion 2. Ordnung errechnet; da die beiden miteinander reagierenden Moleküle identisch sind, also auch in gleicher Konzentration vorhanden sind, so gilt: $\frac{dx}{dt} = k_2 \cdot (a - x)^2$.

Diese Differentialgleichung ergibt integriert eine Gleichung: $k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a\,(a-x)}$, die zur Berechnung der Versuchsdaten Verwendung fand.

Die gefundenen Drucke a, x und $a - x$ wurden direkt in mm Hg-Säule eingesetzt. Da die Zeit t in Minuten gemessen wurde, hat k_2 die Dimension: $\frac{1}{\text{Minuten}} \cdot \frac{1}{\text{mm Hg}}$.

Versuch 21 zeigt, daß bei 132° C die Reaktion nach der 2. Ordnung berechnet werden kann, und zwar bleibt k_2 bis etwa 40 % Umsatz konstant. Erst bei sehr langer Versuchsdauer, d. h. bei weitgehendem Umsatz, macht sich ein Abfall der Konstanten bemerkbar. Dieser beruht auf dem Einsetzen der Gegenreaktion, also der Depolymerisation.

Es liegt eine gewisse Willkür in der Wahl des Endpunktes, bis zu dem die Reaktionsgeschwindigkeit als konstant angesehen wurde. Das verrät sich in Tab. 4 in dem Absinken des Mittelwertes von k_2, wenn über größere Umsätze gemittelt wurde. Um dadurch bedingte Fehler möglichst auszuschalten, ist die Mehrzahl der Meßreihen eher bei zu niedrigen als bei zu hohen Umsätzen

abgebrochen worden. Nur die Versuche, die dem Studium der Gegenreaktion und des Gleichgewichts dienen sollten, wurden entsprechend lange ausgedehnt.

Sämtliche Versuchsergebnisse der Messungen bei 132° C sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.
Polymerisation bei 132° C.

Versuchs-Nummer	Anfangsdruck	k_2 konstant bis % Umsatz	k_2 (Mittel)
31	421,5 mm	33,7	$2{,}71 \cdot 10^{-6}$
21	445,0 „	39,0	$2{,}70 \cdot 10^{-6}$
23	452,5 „	42,7	$2{,}69 \cdot 10^{-6}$

$$\text{Mittel } k_2^{132^0} = 2{,}70 \cdot 10^{-6}$$

Die nächste Versuchsreihe führte ich bei 142.0° C durch.

Um die Reproduktionsmöglichkeiten zu prüfen und zugleich um jede Fehlermöglichkeit auszuschalten, die durch eine denkbare Verunreinigung der Substanz hätte eintreten können, wurde hier wie auch sonst bei den Versuchen das Ausgangsmaterial häufig gewechselt. So kam für die Versuche bei 142° C fünfmal frisches Cyclopentadien zur Verwendung, das, jedesmal aus technischem Dicyclopentadien durch Depolymerisation hergestellt, in die Falle 1 eingebracht und weiter destilliert wurde.

Bei 142° C macht sich der Einfluß der entgegengesetzten Reaktion auf die Konstante schon viel früher bemerkbar, der Abfall der Konstanten liegt etwa bei 24% Umsatz.

Alle bei 142° C durchgeführten Versuche ergaben die in Tab. 5 zusammengestellten Werte.

Tabelle 5.

Polymerisation bei 142° C.

Versuchs-Nummer	Anfangsdruck	k_2 konstant bis % Umsatz	k_2 (Mittel)
19	350,4	20	$4{,}23 \cdot 10^{-6}$
34	353,0	23	$4{,}41 \cdot 10^{-6}$
32	386,4	24	$4{,}20 \cdot 10^{-6}$
20	390,0	20	$4{,}35 \cdot 10^{-6}$
26	417,5	24	$4{,}35 \cdot 10^{-6}$
30	427,2	24	$4{,}24 \cdot 10^{-6}$
18	431,0	20	$4{,}37 \cdot 10^{-6}$
25	432,5	24	$4{,}51 \cdot 10^{-6}$
27	445,6	22	$4{,}31 \cdot 10^{-6}$
29	508,0	23	$4{,}40 \cdot 10^{-6}$

Das Mittel der erhaltenen Werte beträgt

$$k_2^{142^\circ} = 4{,}34 \cdot 10^{-6}.$$

Die nächste Versuchsreihe wurde bei 152° C durchgeführt.

Bei diesen Versuchen hat k_2 bis etwa 22 % Umsatz einen konstanten Wert.

Die Ergebnisse der Versuche bei dieser Temperatur zeigt die Tab. 6.

Tabelle 6.

Versuche bei 152,0° C.

Versuchs-Nummer	Anfangsdruck	k_2 konstant bis % Umsatz	$k_2 \cdot 10^6$
12	342,0	22	6,87
11	381,0	21	6,92
24	478,0	23	6,84
2	496,0	22	6,75

Der Mittelwert beträgt: $k_2^{152^\circ} = 6{,}85 \cdot 10^{-6}$.

Bei 162,0° C ist die Konstante k_2 nur bis etwa 15 % Umsatz konstant; der Einfluß der Gegenreaktion ist also schon stark bemerkbar.

Tab. 7 gibt die Resultate der weiteren Versuche bei 162,0° C an.

Tabelle 7.

Versuchs-Nummer	Anfangsdruck	k_2 konstant bis % Umsatz	$k_2 \cdot 10^6$
13	238,8	14	10,2
14	338,8	14	10,9
16	343,6	15	10,7
15	388,9	15	10,6
33	450,5	15	10,9

Der Mittelwert beträgt: $k_2^{162^0} = 10{,}65 \cdot 10^{-6}$

Die Versuche, die bei 171,5° C durchgeführt wurden, ergeben bereits unsichere Resultate, weil einerseits die Gegenreaktion zu starken Einfluß auf k_2 hat und vor allem, weil die Extrapolation des Anfangswertes mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit immer unsicherer wird. Nun bewirkt aber eine kleine Abweichung des Anfangswertes eine große Änderung der ersten Werte von k_2, auf die es gerade wegen des Einflusses der später einsetzenden Depolymerisation besonders ankommt.

Legt man unter Anwendung des Temperaturkoeffizienten, wie er sich aus den bei tiefen Temperaturen gemachten Versuchen mit großer Genauigkeit ergibt, einen plausiblen Wert für den Anfangsdruck zugrunde, so findet man für k_2 bei 171,5° C einen Mittelwert von $15{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Tabelle 8.

Versuche bei 171,5° C.

Versuchs-Nummer	Anfangsdruck	$k_2 \cdot 10^6$
9	354,7	15,4
8	355,0	15,3
6	482,7	14,9
7	493,4	14,3

Nur ein Versuch bei 182° C, bei dem die erste Messung relativ frühzeitig gelang, sei in Tab. 9 noch wiedergegeben. Das Allgemeinbild ist dasselbe wie zuvor, die Konstanten fallen aber schon nach einem Umsatz von nur wenigen Prozenten merklich ab. Trotzdem wurde der Versuch 43 Stunden lang laufen gelassen, um ihn für die praktische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten auszuwerten.

Tabelle 9.

Versuch 35. Temperatur: 182,0° C.

t (Min.)	p	x	x in %	$k_2 \cdot 10^6$
0	299,8	0	0	—
1,5	297,9	3,8	1,3	28,6
3,5	295,9	7,8	2,6	25,5
5,3	294,3	11,0	3,8	24,4
8,25	291,6	16,5	5,5	23,8
11,0	289,1	21,4	7,1	23,2
14,9	286,3	27,0	9,0	22,1
18,0	283,8	32,0	10,7	22,2
37,25	275,1	49,4	16,5	17,6
53,0	270,1	59,4	19,8	15,5
65,0	267,9	63,8	21,2	13,9
132	264,6	70,4	23,5	7,8
1140	252,4	94,8	31,6	1,35
2580	242,2	115,2	38,5	0,81

Wegen des Abfalls der Konstanten und der Unsicherheit bei der Bestimmung des Anfangsdruckes erscheint es wenig aussichtsreich, die Messungen wesentlich über 180 ° C hinaus auszudehnen; besondere Versuche bestätigen das.

Eine Zusammenstellung aller bisherigen Versuche bringt Tab. 10. Zwecks späterer Auswertung der Ergebnisse wurden die erhaltenen Konstanten auf Liter . Mol^{-1} . $Min.^{-1}$ umgerechnet.

Tabelle 10.

Temp. ° C	abs. Temp. ° K	$k_2 \frac{1}{\text{Min. mm Hg}}$	$k_2' \frac{\text{Liter}}{\text{min. mol}}$
132,0	405,2	$2{,}70 \cdot 10^{-6}$	0,273
142,0	415,2	$4{,}34 \cdot 10^{-6}$	0,449
152,0	425,2	$6{,}85 \cdot 10^{-6}$	0,726
162,0	435,2	$10{,}65 \cdot 10^{-6}$	1,156
171,5	444,7	$15{,}0 \cdot 10^{-6}$	1,664

Aus diesen Daten läßt sich nun der mittlere van t'Hoffsche Temperaturkoeffizient X für 10 ° Temperaturerhöhung nach der Formel: $k_{T_2}' = k_{T_1}' \cdot X \cdot \frac{T_2 - T_1}{10}$ berechnen.

Die Einzelwerte sind in Tab. 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Temperaturbereich	Temperaturkoeffizient X
132,0 — 142,0 °	1,65
142,0 — 152,0 °	1,62
152,0 — 162,0 °	1,59
162,0 — 171,5 °	1,47

In analoger Weise sind die nach der Gleichung:

$$A_P = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2'}{k_2}$$

berechneten Einzelwerte der Aktivierungsenergie der Polymerisationsreaktion in Tab. 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Temperaturbereich	Aktivierungswärme
132,0 — 142,0°	16670 cal.
142,0 — 152,0°	16830 „
152,0 — 162,0°	17060 „

Als Mittelwert im Temperaturbereich von 132—162° finde ich für die Aktivierungswärme rund: $A_P = 16900$ cal. Dieser Wert dürfte auf $\pm 3\%$ genau sein.

Nachdem auf diese Weise die Reaktionskonstante und Aktivierungsenergie bestimmt worden ist, sollen für die Zwecke der späteren Diskussion die Versuchsergebnisse in der Form der Arrheniusschen Gleichung wiedergegeben werden. Mit einem aus den Versuchsdaten errechneten

Z-Faktor von $3{,}6 \cdot 10^8$ Liter . Mol^{-1} . Min^{-1}
bezw. $6{,}0 \cdot 10^6$ Liter . Mol^{-1} . Sek^{-1}

lassen sich meine Versuche darstellen durch die Gleichung:

$$k_2 = 6{,}0 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-16900}{RT}} \text{ Liter . Mol}^{-1} \text{ . Sek}^{-1}.$$

III. 3. Kinetik der Depolymerisation.

$$C_{10}H_{12} = 2\ C_5H_6$$

Die Messung der Depolymerisation erfolgte im Prinzip nach derselben Methode wie die der Polymerisation, nämlich durch

Messung der zeitlichen Druckänderungen bei konstanter Temperatur.

Die Tabelle 13 zeigt ein Beispiel für den Verlauf der Reaktion.

Tabelle 13.

Versuch 62. Temperatur: 156,0° C.

t (Min.)	Druck	Druck-zunahme	a — x	x in %	$k_1 \cdot 10^3$
0	349,7	0	349,7	0	—
6,5	353,6	3,9	345,8	1,1	1,73
11,75	357,2	7,5	342,2	2,1	1,85
15,75	359,2	9,5	340,2	2,7	1,75
19,0	361,1	11,4	338,3	3,3	1,75
21,75	363,2	13,5	336,2	3,9	1,81
27,0	366,2	16,5	333,2	4,7	1,79
31,0	368,4	18,7	331,0	5,4	1,77
35,25	371,2	21,5	328,2	6,1	1,80
39,25	372,9	23,2	326,5	6,6	1,75
43,0	374,9	25,2	324,5	7,2	1,69
46,5	376,8	27,1	322,6	7,8	1,74
51,75	379,8	30,1	319,6	8,6	1,74
55,75	382,2	32,5	317,2	9,3	1,75
59,75	384,1	34,4	315,3	9,8	1,73
68,0	388,2	38,5	311,2	11,0	1,72
87,0	397,3	47,6	302,1	13,6	1,68
104,75	405,8	56,1	293,6	16,1	1,67
123,0	413,9	64,2	285,5	18,4	1,65
157,5	427,1	77,4	272,3	22,1	1,59
189,5	438,9	89,2	260,5	25,5	1,55

Bei der Dissoziation zerfällt ein Molekül des Ausgangsstoffes in zwei neue; die Druckzunahme entspricht somit direkt der umgesetzten Menge Dicyclopentadien. Die Konstante k_1 ist nach der Gleichung für die Reaktion 1. Ordnung berechnet:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot (a - x)$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

$$k_1 = \frac{2{,}303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a - x}$$

Für a und a — x wurden direkt die gemessenen bezw. errechneten Drucke in mm Hg-Säule eingesetzt. Eine Umrechnung der Größen a und a — x erübrigt sich, da die Dimension dieser Größen bei der Bildung des Quotienten herausfällt. Da die Zeit in Minuten gemessen wurde, so hat k_1 die Dimension Min^{-1} .

Die Messungen wurden zwischen 156,0° C und 180,0° C durchgeführt. Bei tieferen Temperaturen zu messen ist aus zwei Gründen unvorteilhaft. Einmal ist die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß die Ablesungsfehler schon sehr ins Gewicht fallen, und zweitens macht sich bald ein Abfall der Konstanten bemerkbar, da das Gleichgewicht auf Seiten des Dicyclopentadiens liegt.

Messungen bei höheren Temperaturen als 180° C verbieten sich wegen der Unsicherheit bei der Extrapolation des Anfangsdruckes.

Bei 156,0° C ist der Wert für k_1 bis etwa 11% Umsatz konstant und beträgt im Mittel:

$$k_1^{156^0} = 1{,}76 \cdot 10^{-3}\ Min^{-1}$$ (s. Tab. 13).

Der Verlauf der Reaktion bei 162,0° C ist in Tab. 14 (Versuch 59) gezeigt.

Tabelle 14.

t (Min.)	p	x	a — x	x in %	$k_1 \cdot 10^3$
0	250,8	0	250,8	0	—
4,5	254,4	3,6	247,2	1,4	3,21
10,25	258,9	8,1	242,7	3,2	3,20
17,0	264,1	13,3	237,5	5,3	3,21
24,0	269,4	18,6	232,2	7,4	3,21
36,0	278,1	27,3	223,5	10,9	3,20
45,0	284,6	33,8	217,0	13,5	3,22
55,0	290,8	40,0	210,8	15,9	3,16
77,0	304,0	53,2	197,6	21,2	3,13
88,5	310,2	59,4	191,4	23,6	3,05
101,5	316,8	66,0	184,8	26,3	3,01
122,0	325,8	75,0	175,8	29,9	2,91
159,0	340,4	89,6	161,2	35,8	2,78
198,0	351,6	100,8	150,0	40,1	2,60
245,0	361,8	111,0	139,8	44,2	2,36

Die Ergebnisse der Versuche bei 162° C sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Tabelle 15.

Versuchs-Nummer	Anfangs-druck	k_1 konstant bis % Umsatz	$k_1 \cdot 10^3$
59	250,8	21	3,18
58	279,0	22	3,22

Mittelwert: $k_1^{162°} = 3{,}20 \cdot 10^{-3}$ Min^{-1}

Weitere Messungen wurden bei 171,0° C durchgeführt. Als Beispiel folgen die Daten von Versuch 57.

Tabelle 16.

Versuch 57. Temperatur: 171,0° C.

t (Min)	p	x	x in %	$k_1 \cdot 10^3$
0	181,5	0	0	—
4,50	187,5	6,0	3,3	7,47
8,00	192,0	10,5	5,8	7,45
11,75	196,6	15,1	8,3	7,39
15,35	200,5	19,0	10,5	7,21
19,45	205,8	24,3	13,4	7,39
24,25	211,5	30,0	16,5	7,45
29,95	217,8	36,3	20,0	7,45
35,75	224,2	42,7	23,5	7,50
42,35	230,2	48,7	26,9	7,36
44,75	232,7	51,2	28,2	7,41
53,50	240,1	58,6	32,3	7,29
62,05	247,3	65,8	36,2	7,27
70,35	253,5	72,0	39,7	7,18
84,50	262,8	81,3	44,8	7,03
98,50	270,1	88,6	48,9	6,80
107,75	275,2	93,7	51,6	6,74
131,00	284,0	102,5	56,5	6,35
195,75	297,8	116,3	64,5	5,23

Mit steigender Temperatur wächst also die Dauer der Konstanz von k_1; bei 171,0° C beginnt der Abfall der Konstanten erst nach 28 % Umsatz. Das entspricht vollkommen der Beobachtung, daß das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten des Cyclopentadiens verschoben wird.

Die Ergebnisse der Versuche bei 171,0° sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 17.

Versuchs-Nummer	Anfangs-druck	k_1 konstant bis % Umsatz	$k_1 \cdot 10^3$
56	181,5	28	7,40
57	326,0	25	7,37

Mittelwert: $k_1^{171^0} = 7{,}39 \cdot 10^{-3}$ Min.$^{-1}$

Die Messungen bei 180,0° C schlossen die Untersuchungen über die Depolymerisation des Dicyclopentadiens ab.

Bis etwa 30 % Umsatz ist der Wert für k_1 annähernd konstant; dann beginnt ein stetiges, wenn auch geringes Absinken der Werte, das umso stärker wird, je mehr sich die Reaktion dem Gleichgewicht nähert. Die Versuchsergebnisse bei 180,0° C zeigt die nächste Tabelle:

Tabelle 18.

Versuchs-Nummer	Anfangs-druck	k_1 konstant bis % Umsatz	$k_1 \cdot 10^3$
60	338,5	32	17,9
61	355,5	30	17,7

Mittelwert: $k_1^{180^0} = 17{,}8 \cdot 10^{-3}$ Min^{-1}

Wie vorher bei der Polymerisationsreaktion, so wurde auch hier aus den einzelnen Meßreihen der Temperaturkoeffizient der Umsetzung ermittelt. Dieser ergibt sich

zwischen	156	und	162°	zu	2,71
„	162	„	171°	zu	2,54
„	171	„	180°	zu	2,66

Die Einzelwerte der Aktivierungswärme:

$$A_D = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_1'}{k_1}$$

berechnen sich aus den Daten der Versuche

bei	156°	und	162°	zu	37000 cal
„	162°	und	171°	zu	35700 „
und „	171°	und	180°	zu	39000 „

Der Mittelwert beträgt rund:

$A_D = 37000$ cal mit einem Fehler von etwa $\pm$ 5 %.

Als allgemeinen Ausdruck für die Arrheniussche Gleichung finde ich aus sämtlichen Versuchen über die Depolymerisation des Dicyclopentadiens nach Berechnung des Z-Faktors von

$1{,}2 \cdot 10^{16}$ Min^{-1} bezw.

$2 \cdot 10^{14}$ Sek^{-1}

den Ausdruck: $k_1 = 2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{37000}{RT}}$ Sek^{-1}.

III. 4. Die Reaktion bei Fremdgaszusatz.

Nachdem der Verlauf der Polymerisations- und Depolymerisationsreaktion sich als unerwartet einfach und übersichtlich herausgestellt hatte, blieb die Frage des Einflusses von Fremdgasen zu klären. Einerseits war es auf dem Wege möglich, eine Entscheidung darüber zu treffen, ob die Reaktion, für die sich bisher keine Anzeichen eines kettenmäßigen Ablaufs ergeben hatten, nicht am Ende doch einen komplizierten Charakter habe; andererseits konnte mit großer Sicherheit ein anderer Reaktionsverlauf — besonders bei Sauerstoff- bezw. Luftzusatz — erwartet werden, da die überaus schnelle Bildung von Peroxyden im Cyclopentadien nicht bloß aus der Literatur bekannt ist, sondern auch den endgültigen Charakter des käuflichen Polymerisationsproduktes erfahrungsgemäß im stärksten Maße beeinflußt. (s. o.: Reinigung).

Die Versuche mit Fremdgaszusatz, von denen 18 unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt wurden, zeigten aber weder bei der Polymerisation noch bei der Depolymerisation einen Einfluß des Fremdgases auf den Verlauf der Reaktion.

Zugesetzt wurden Stickstoff, Wasser und Luft, deren Reinigung oben beschrieben worden ist.

Angesichts des Fehlens einer Einwirkung kann die Wiedergabe von Einzeldaten über die Fremdgasversuche unterbleiben. Ich werde deshalb nur einige Versuche bei gleicher Temperatur mit einem Vergleichsversuch (o h n e Fremdgaszusatz) zusammen in Tabellen angeben, um die Gleichheit des Reaktionsverlaufes aufzuzeigen.

In Tab. 19 und 20 sind Versuche bei 132,0° C bezw. 162,0° C summarisch zusammengefaßt.

Der Einheitlichkeit halber wurden alle Versuche der letzten Tabellen nur bis zu 14% Umsatz wiedergegeben; aber auch bei den Versuchen, die über einen Umsatz von 14% ausgedehnt wurden, zeigt sich kein Einfluß des Fremdgases.

Tabelle 19.

Polymerisation, Temperatur: 132,0° C.

Versuchs-Nummer	42	37	41	43	38	21 zum Vergl.
Anfangsdruck	408,4	297,5	309,8	391,6	295,5	445,0
Fremdgas	Wasser	Wasser	Wasser	Luft	Luft	—
Druck des Fremdgases	4,1	6,6	25,1	4,0	5,6	—
Mittel $k_2 . 10^6$	2,71	2,71	2,70	2,72	2,69	2,70
Bei etwa % Umsatz	**beträgt $k_2 . 10^6$**					
2%	2,80	2,64	2,76	2,66	2,82	2,71
4%	2,66	2,79	2,54	2,72	2,64	2,83
6%	2,72	2,66	2,76	2,76	2,67	2,63
8%	2,74	2,68	2,67	—	2,62	2,78
10%	2,68	2,69	2,62	2,76	2,67	2,76
12%	2,66	2,71	2,65	2,70	2,76	2,68
14%	2,65	—	2,67	2,68	2,62	2,74
16%	2,71	—	—	2,68	2,69	2,70
18%	2,69	—	—	2,68	2,69	—
20%	—	—	—	2,66	—	2,73

Tabelle 20.

Versuchs-Nummer	66	67	68	69	70	75	14 zum Vergl.
Anfangsdruck	480,5	396,4	277,7	395,0	455,0	249,3	388,8
Fremdgas	N_2	N_2	Luft	Luft	Luft	Luft	—
Druck des Fremdgases	49,3	93,0	13,8	20,0	31,5	50,8	—
Mittel $k_2 . 10^6$	11,3	11,2	11,1	11,1	11,4	11,3	10,9
Bei etwa % Umsatz	**beträgt $k_2 . 10^6$**						
2 %	11,3	11,2	11,4	11,0	11,4	11,5	11,3
4 %	11,3	11,4	10,6	10,7	11,3	11,7	11,4
6 %	11,5	11,2	10,6	11,3	11,3	11,4	11,2
8 %	11,3	11,2	11,0	11,3	11,3	11,3	10,6
10 %	11,1	11,3	11,3	11,2	11,7	11,2	10,8
12 %	11,0	11,1	11,0	11,3	11,6	11,4	10,8
14 %	11,0	11,1	11,2	11,2	11,5	11,1	10,8

Um für die verschiedenen Versuche einen Vergleichsmaßstab zu haben, wurde jeweils der Meßwert eingesetzt, der dem in der ersten Kolonne angegebenen Prozentsatz am nächsten lag.

Selbstverständlich fällt auch bei diesen Reaktionen die Konstante nach größeren Umsätzen ab. Man könnte zwar glauben, daß die Konstanten des zum Vergleich herangezogenen Versuchs 14 um weniges niedriger liegen als die Versuche der Tab. 20, doch ist die Abweichung so gering, daß ihr im Hinblick auf das Gesamtbild keine Bedeutung beigemessen werden kann.

Aus den Tabellen 19 und 20 folgt somit eindeutig, daß durch die Fremdgase Stickstoff, Wasser, aber auch Luft die Polymerisationsreaktion in keiner Weise beeinflußt wird. Die auftretenden Schwankungen der Werte für k_2 liegen innerhalb der Versuchsfehler und haben vor allem keinen bestimmten Gang. Insbesondere geht aus der Tab. 20 hervor, daß auch beträchtliche Mengen von Fremdgasen keinen Einfluß ausüben.

Nachdem durch diese Versuchsreihe festgestellt war, daß die Polymerisationsreaktion von einem Fremdgaszusatz unabhängig ist, war die entsprechende Feststellung für die Zerfallsreaktion des Dimeren kaum mehr verwunderlich.

Tabelle 21.

Depolymerisation. Temperatur: 162° C.

Versuchs-Nummer	65	63	64	58 zum Vergl.	59 zum Vergl.
Anfangsdruck	312,3	254,6	305,5	279,0	250,8
Fremdgas	**Luft**	**N_2**	**N_2**	—	—
Druck des Fremdgases	8,5	99,8	130,0	—	—
Mittel $k_1 \cdot 10^3$	3,18	3,20	3,22	3,22	3,18
Bei etwa % Umsatz	**beträgt $k_1 \cdot 10^3$**				
2 %	3,31	—	3,22	3,22	3,17
4 %	3,17	3,18	3,23	3,32	3,20
6 %	3,25	3,21	3,22	3,26	3,26
8 %	3,21	3,23	3,23	3,21	3,17
10 %	3,20	3,18	3,22	3,23	3,20
12 %	3,18	3,16	3,20	3,17	3,23
14 %	3,14	3,17	3,19	3,19	3,22
16 %	3,16	3,16	3,17	3,20	3,16
18 %	3,13	3,15	3,17	3,17	3,11
20 %	3,04	3,12	3,12	3,17	3,11
22 %	3,00	3,10	3,08	3,16	3,07
24 %	3,05	3,08	3,02	3,14	3,05
26 %	2,98	3,05	2,95	3,09	3,01
30 %	2,95	2,93	2,87	2,96	2,91

Die Daten der Versuche 63, 64 und 65 in Tab. 21 zeigen eindeutig, daß auch die Depolymerisation durch Fremdgas nicht beeinflußt wird.

III. 5. Gleichgewichtsmessungen.

Bei dem eindeutigen Verlauf der Polymerisations- und Depolymerisationsreaktion lag es nahe, durch längere Ausdehnung einiger Versuche von beiden Seiten her das Gleichgewicht zu erreichen und die so experimentell gefundenen Werte mit den aus den Gleichgewichtsmessungen errechneten zu vergleichen. Am weitesten verfolgt wurde der Umsatz bei Versuch 5, Temperatur 170,5°.

Tabelle 22.

Polymerisation. Temperatur: 170,5° C.

t (Min.)	Druck	x	% Umsatz	% gebildetes $C_{10}H_{12}$
0	341,0	0	0	0
25,0	322,0	38,0	11,1	5,9
50,0	310,0	62,0	18,2	10,0
75,0	300,6	80,8	23,6	13,4
97,0	295,0	92,0	27,0	15,6
131,0	289,2	103,6	30,4	17,9
189,0	283,1	115,8	34,5	20,4
304,0	279,6	122,8	36,0	22,0
1696	273,0	136,0	40,0	24,9
2860	268,3	145,4	42,7	27,1
2976	266,3	149,4	43,8	28,0
∞	266,0	150,0	44,0	29,0

Der letzte Wert der Tabelle ist durch graphische Extrapolation erhalten worden.

Aus der Annahme, daß das Gleichgewicht bei 44 % Umsatz erreicht ist, folgt für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{gef.} = \frac{(n_C)^2}{n_D}$$

nachstehende Berechnung:

$P_C = 191{,}0$ mm

$P_D = 75{,}0$ mm

$n_C = 1{,}726 \cdot 10^{-3}$ Mol./Liter

$n_D = 6{,}78 \cdot 10^{-4}$ Mol./Liter.

Aus diesen Werten resultiert

$$K_{gef.}^{170{,}5^\circ} = 4{,}40 \cdot 10^{-3}$$

Andererseits kann der Wert von K aus den Geschwindigkeitskonstanten der Polymerisation und der Depolymerisation ermittelt werden. Die Werte für k_1 und k_2 wurden aus den Kurven Fig. 3 abgelesen. Aus diesen Werten für 170,5° C: $k_1 = 7{,}23 \cdot 10^{-3}$

$k_2 = 1{,}660$

ergibt sich

$$K_{ber.} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$K_{ber.}^{170{,}5^0} = 4{,}35 \cdot 10^{-3}$$

Die gute Uebereinstimmung des direkt gemessenen und des aus den Geschwindigkeitskonstanten berechneten Wertes von K zeigt, daß sich das Gleichgewicht bei 170.5° C ohne störende Nebenreaktion einstellt.

Entsprechend wurde berechnet:

Für 152° C bei den Geschwindigkeitskonstanten

$k_1 = 1{,}15 \cdot 10^{-3}$ und

$k_2 = 0{,}726$

eine Gleichgewichtskonstante

$$K_{ber.}^{152^0} = 1{,}58 \cdot 10^{-3} .$$

Die direkte Messung ergab:

$$K_{gef.}^{152^0} = 1{,}71 \cdot 10^{-3} .$$

Bei ungefähr 180° C wurden zwei längere Versuche durchgeführt, einer bei 180°, der zweite bei 182° C. Für die Gleichgewichtsmessung genügt eine Kombination der beiden Versuche unter Annahme einer mittleren Temperatur von 181°. Das Ergebnis ist in Tab. 23 zusammengestellt.

Tabelle 23.

Temperatur in ^{0} C	180^0 C	182^0 C
K berechnet aus $\frac{k_1}{k_2}$	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$
K gefunden	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$

Daraus ergibt sich als Mittelwert für:

$$K_{ber.}^{181^0} = 7{,}6 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{gef.}^{181^0} = 7{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Aus den gefundenen Gleichgewichtskonstanten folgt für die Wärmetönung auf Grund der bekannten Gleichung:

$$Q = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_2}{K_1}$$

für 152 und 170,5^0:

$$\underline{Q = 19200 \text{ cal}}$$

und für 170,5 und 181^0 (Mittelwert aus den Versuchen bei 180 und 182^0)

$$\underline{Q = 20200 \text{ cal.}}$$

Demgegenüber gestattet die Messung der im kinetischen Teil dieser Arbeit gefundenen Aktivierungswärmen für die Hin- und Rückreaktion eine Berechnung von Q:

$$Q = A_D - A_P$$

$$Q = 37000 - 16900$$

$$\underline{Q = 20100 \text{ cal.}}$$

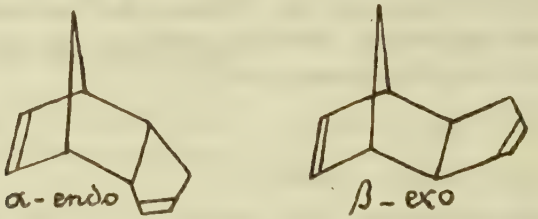
Die Uebereinstimmung der beiden Werte ist so gut, wie man sie nur erwarten kann. Die Einzelwerte, die der Berechnung zugrunde lagen, zeigen indessen, daß die Fehler des Endresultates etwa 5% betragen.

IV. Diskussion.

Betrachtet man die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, so ist bezüglich der in Kapitel III, 1 wiedergegebenen Dampfdruckmessungen kaum weiteres hinzuzufügen. Die zum Teil beträchtliche Abweichung meiner Daten von denen der Literatur[1]) kann nicht überraschen, wenn man die Schwierigkeiten bedenkt, die sich der Reindarstellung und besonders der Reinerhaltung der beiden leicht oxydablen, sich ineinander umwandelnden Substanzen entgegenstellen. Auf eine kritische Sichtung und Angleichung früherer Daten an meine Ergebnisse kann umso eher verzichtet werden, als die Angaben verschiedener Autoren unter sich stark schwanken. Neuere vereinzelte Werte, wie sie sich etwa in den früher zitierten Arbeiten von Alder und bei Roth[2]) finden, stimmen mit den in dieser Arbeit wiedergegebenen Messungen überein.

Diese Tatsache sowie die Bemühungen um eindeutige Ergebnisse berechtigen zu dem Schluß, daß den eigenen Messungen ein hoher Grad an Genauigkeit zukommt.

Bei einer Besprechung der reaktionskinetischen Ergebnisse ist zunächst auf die Eigenart der von Alder und Mitarbeitern[3]) einwandfrei als Diensynthese aufgeklärten Polymerisation des Cyclopentadiens selbst einzugehen. Wenn nach Alder die Dimerisation des Cyclopentadiens bei 150° C und darüber sich nicht mehr sterisch streng selektiv nach dem Orientierungsschema einer reinen cis-Addition[4]) vollzieht, die zum α = endo-Typus:



[1]) Vgl. z. B. Beilstein: Handbuch d. org. Chem. 1922, Bd. V, S. 112 u. 495.
[2]) G. Becker und W. A. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 627, (1934).
[3]) Alder und Mitarbeiter: Angew. Chem. **50**, 514 (1937); Lieb. Ann. Chem. **496**, 223 (1932) und **504**, 237 (1933).
[4]) Alder und Stein: Angew. Chem. **47**, 838 u. 841 (1934).

führt, sondern in diesem Temperaturgebiet auch die Bildung der stereoisomeren ß-exo-Form zuläßt, sodaß die Umsetzung also prinzipiell nach zwei Richtungen verläuft, wobei die erste Reaktion sich durch eine größere Geschwindigkeitskonstante bei niedrigen Temperaturen, die zweite sich durch einen größeren Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit auszeichnen soll, so müßte erwartet werden, daß sich das Auftreten zweier Konkurrenzreaktionen von verschiedenen Temperaturkoeffizienten auch in dem kinetischen Verhalten der Polymerisation wiederspiegelt. Da gaskinetisch gesehen die statistischen Wahrscheinlichkeiten der intermediären Kollisionszustände, die der Bildung der einen oder der anderen Modifikation des Dimeren voraufgehen, sicherlich gleich sind, so müßte sich das Auftreten eines ß-Dicyclopentadiens in einer Änderung der Aktivierungswärme der Polymerisationsreaktion verraten. Für eine derartige Annahme bietet der einheitliche Verlauf der Polymerisation nicht die geringste Stütze, wie wohl am klarsten aus dem $(\lg p - \frac{1}{T})$ Diagramm (Fig. 3, S. 17) hervorgeht. Die Schlußfolgerung gewinnt dadurch an Bedeutung, daß Khambata und Wassermannn in einer kurzen Mitteilung[1]) selbst noch bei Temperaturen zwischen 15° und 55° C für den Ablauf der Reaktion in Benzollösung nahezu[2]) dieselben Stoßzahlen und — was hier wichtiger ist — praktisch die gleiche Aktivierungswärme angeben, wie sie in dieser Arbeit für ein Temperaturbereich zwischen 132° und 182° C gemessen wurden.

Nach Alder[3]) ist die Existenz zweier Dicyclopentadiene die einzige bisher bekannte Ausnahme von der strengen Gesetzmäßigkeit des bei Diensynthesen sonst gültigen Orientierungsschemas. Für letzteres hat A. Wassermann[4]) eine Erklärung gegeben, indem er die beim Vorhandensein polarer Gruppen auftretenden Energiebeträge in Beziehung bringt zu den Aktivierungsenergien der Re-

[1]) Wassermann und Khambata: Nature **137**, 496 (1936).
[2]) Ein Vergleich der genauen Daten findet sich weiter unten.
[3]) Alder und Stein: Angew. Chem. **50**, 514 (1937).
[4]) Wassermann: J. Chem. Soc. London **1935**, 828 und 1511; **1936**, 432.

aktionen, die zur α- bezw. ß-Modifikation führen. Diese Beweisführung ist allerdings nicht auf den vorliegenden Fall anwendbar, da hier die Dipolmomente beider Reaktionspartner ($C_5H_6 + C_5H_6$) unmeßbar klein sind.

Es kann kein Zweifel an der Richtigkeit der scharfsinnigen Konfigurationsbestimmungen von Alder bestehen. Wenn also die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit keinen Anhaltspunkt für die Bildung eines Isomeren des α-Dicyclopentadiens[1]) liefern, so kann hier nur geschlossen werden, daß dies unter den eindeutigen Bedingungen meiner Versuche nicht entsteht. Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung, nach den experimentellen Gründen hierfür zu suchen. Immerhin sei auf die zahlreichen Arbeiten von Kharasch[2]) verwiesen, die, allerdings bei andersartigen Additionsreaktionen der organischen Chemie, einen reaktionslenkenden Einfluß von Luftsauerstoff gefunden haben. Die Vermutung, daß die Reaktion in der flüssigen Phase einen prinzipiell anderen Verlauf nehmen könnte, ist ausgeschlossen, zumal von G. R. Schultze[3]) bereits vor mehr als drei Jahren und neuerdings von Kistiakowsky[4]) praktisch dieselben Aktivierungswärmen wie für die Gasphase gefunden wurden.

Vergleicht man nunmehr die Geschwindigkeitskonstanten mit denen, die von Wassermann bezw. Kistiakowsky und Mitarbeitern in den bereits erwähnten vorläufigen Mitteilungen veröffentlicht wurden, während ich selbst noch mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt war, so ergibt sich die Tab. 24.

In Tab. 25 sind für den Fall je einer Polymerisations- und Depolymerisationsreaktion die von mir direkt gemessenen k-Werte den nach den Angaben der verschiedenen Autoren berechneten k-Werten gegenübergestellt.

---

[1]) Vgl.: Staudinger und Rheiner: Helv. Chim. Acta **7**, 26 (1924); Wieland und Bergel: Lieb. Ann. Chem. **446**, 19 (1925); Alder und Stein: ebd. **406**, 223 (1932) und **485**, 229 (1931) u. Angew. Chem. **47**, 838 (1934) u. **50**, 510 (1937).

[2]) Kharasch: Neueste 11. Veröffentl. J. A. C. S. **58**, 57, (1936). Vgl. auch G. R. Schultze, ebd., **56**, 1552, (1934).

[3]) Bisher unveröffentlichte Versuche.

[4]) Kistiakowsky: J. A. C. S. **58**, 1060 (1936).

Tabelle 24.

Vergleich der von verschiedenen Autoren gefundenen Geschwindigkeitsgleichungen.

a) für die Polymerisation: $k = Z \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ Liter^{-1} . Mol.$^{-1}$. Sek.$^{-1}$

Autor	Z	A	Medium
Diese Arbeit	$6{,}0 \cdot 10^{6}$	16 900	Gas
Wassermann: Nature 137, 496 (1936)	$1{,}2 \cdot 10^{6}$	16 400	Benzollg.
Kistiakowsky: J. A. C. S. 58, 1060 (1936)	$6{,}5 \cdot 10^{3}$	13 700	Gas

b) für die Depolymerisation: $k = Z \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ Sek.$^{-1}$

Diese Arbeit	$2{,}0 \cdot 10^{14}$	37 000	Gas
Wassermann (s. o.)	$2{,}0 \cdot 10^{12}$	34 000	Benzollg.
Kistiakowsky (s. o.)	$1{,}0 \cdot 10^{13}$	33 700	Gas

Tabelle 25.

a) Polymerisation bei 162° C.

k gefunden	k berechnet nach		
	dieser Arbeit	Wassermann	Kistiakowsky
$19 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol. Sek}}$	$19 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$

b) Depolymerisation bei 162° C.

$5{,}3 \cdot 10^{-5}$ $\frac{1}{\text{Sek}}$	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$	$0{,}12 \cdot 10^{-5}$

Die Unterschiede der Z- und A-Werte lassen sich vielleicht durch experimentelle Fehler in den Aktivierungswärmen deuten. Da die „temperaturunabhängigen" Z-Werte aus der Größe des exponentiellen Gliedes und den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet wurden, so müssen sich die Unterschiede in den Aktivierungswärmen stark auf die Z-Faktoren auswirken.

Aus keiner der anderen Arbeiten ist etwas über die Meßmethodik der Autoren zu ersehen; deshalb verbietet sich zur Zeit eine Erörterung darüber, wodurch die Differenzen bedingt sein könnten.

Immerhin sind die Unterschiede geringfügig im Vergleich mit der fundamentalen Tatsache, daß die Polymerisationsreaktion mit einem „sterischen Faktor" behaftet ist, der veranlaßt, daß der temperaturunabhängige Z-Faktor der Reaktion um 4 bis 5 Zehnerpotenzen hinter der nach der Gastheorie erwarteten bimolekularen Stoßzahl zurückbleibt.

Das ist umso verwunderlicher, als der Z-Faktor der unimolekularen Gegenreaktion genau von der Größenordnung der Atomfrequenz des elastisch schwingenden Moleküls[1]) ist; die herabgesetzte Geschwindigkeit der Polymerisationsreaktion kann also nicht durch eine beschränkte Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Elektronenzuständen gedeutet werden; denn diese müßte sich im gleichen Maße[2]) wie auf die Polymerisation auch auf die Depolymerisation auswirken, wie bereits von A. Wassermann[3]) gefolgert worden ist.

In diesem merkwürdigen Verhalten gewisser Assoziationsreaktionen der organischen Chemie konnte in den letzten Jahren eine allgemeine Gesetzmäßigkeit der Umsetzungen hochmolekularer Verbindungen mit vielen Freiheitsgraden erkannt werden, die zu einer wellenmechanischen Deutung des sterischen Faktors nach dem Vorgange von Evans und Polanyi[4]), Eyring[5]), Helmann und Syrkin[6]), Hinshelwood und Winkler[7]), Bawn[8]) und anderen geführt hat.

---

[1]) Polanyi und Wigner: Z. phys. Chem. **139**, 439 (1928); Pelzer u. Wigner: ebd. B **15**, 445 (1932).

[2]) London und Mitarbeiter: Z. Phys. **74**, 143 (1932) und Proc. Roy. Soc. A **137**, 696 (1932).

[3]) Wassermann: J. Chem. Soc. London **1936**, 1030.

[4]) Evans u. Polanyi: Trans. Farad. Soc. **31**, 875 (1935).

[5]) Eyring: J-Chem. Physics **3**, 107 u. 492 (1935).

[6]) Helmann und Syrkin: Acta Phys. Chim UdSSR **2**, 433, (1935)

[7]) Hinshelwood u. Winkler: J. Chem. Soc. London **1936**, 371.

[8]) Bawn: Trans. Farad. Soc. **31**, 1536 (1935); General Discussion, Faraday Soc. Sept. 1935, S. 178.

Bildung und Zerfall von Dicyclopentadien ordnen sich also bestens dem Allgemeinbilde der Reaktionen hochmolekularer Verbindungen ein.

Ein wesentlicher Unterschied scheint allerdings zu bestehen. Nach H. Mark bezw. H. Staudinger und ihren Schülern scheinen derartige Polymerationsreaktionen durchweg Kettenreaktionen zu sein. Das trifft nun hier sowohl für die Polymerisations- wie auch für die Depolymerisationsreaktion mit Sicherheit nicht zu. Sowohl der völlig eindeutige, einfache Reaktionsverlauf, wie die Einflußlosigkeit[1]) von jedem Fremdgaszusatz schließen einen kettenmäßigen Ablauf gänzlich aus.

Es ist sogar wahrscheinlich, daß die Staudinger-Mark'schen Vorstellungen auf solche Reaktionen beschränkt werden müssen, die zur Bildung eines komplex zusammengesetzten Reaktionsproduktes führen. Da es bekannt ist, daß auch das Cyclopentadien bei hohen Temperaturen und unter Druck zur Bildung eines Gemisches höherer Polymerer befähigt ist, so läßt sich die hier untersuchte Reaktion als Spezialfall eines allgemein gültigen Polymerisationsmechanismus ansprechen.

Ich verdanke Herrn Prof. Bodenstein den Hinweis darauf, wie diese Einordnung in den Rahmen einer allgemeinen Theorie der Polymerisation möglich ist:

Nach Mark[2]) und Staudinger ist jede solche Kettenreaktion zusammengesetzt aus Kettenanfang — d. h. die Aktivierung einer Molekel — und der sich daran anschließenden Additionsreaktion. Es ist also:

1) $M + E = M'$
2) $M' + M = M_2'$
3) $M_2' + M = M_3'$
4) $M_3' + M = M_4'$

[1]) Zu einem anderen Ergebnis hinsichtlich des Sauerstoffeinflusses kommen Staudinger u. Lautenschläger in einer älteren Arbeit: Lieb. Ann Chem. 488, (1931); Vgl. dagegen G. R. Schultze: J. A. C. S. 56, 1555 (1934).

[2]) Vgl. Dostal u. Mark: „The phenomena of Polymerisation" Discussion of the Faraday Soc. Sept. 1935 S. 61.

Als kettenabbrechende Reaktion wirkt:

$$5)\ M_n' = M_n + E$$

Dabei bedeutet E die Energie, die von Fremdmolekülen durch Stöße aufgenommen oder an sie abgegeben wird. M ist das normale, M′ das aktivierte Molekül. Demnach müssen aber auch immer folgende Reaktionen möglich sein:

$$1')\ M' = M + E$$
$$2')\ M_2' = M_2 + E$$
$$3')\ M_3' = M_3 + E \text{ usw.}$$

Wenn nun die Reaktionen 1′, 2′, 3′ usw. selten sind gegen die Reaktionen 1, 2 und 3 usw., so kommt man zu langkettigen Molekeln; wenn sie häufig sind, zu kurzen Molekülketten.

In der vorliegenden Untersuchung handelt es sich nur um eine bimolekulare Reaktion, also 2′ ist viel häufiger als 2; d. h. M und M′ stehen miteinander im Gleichgewicht:

$$M + E \rightleftarrows M'$$

Es gibt hier also keine Kette und damit keine langkettigen Moleküle. Ganz selten werden wohl auch höhere Polymere entstehen; bei den Bedingungen der vorliegenden Versuche ist ihr Anteil aber unmeßbar klein.

Daß die gemessene Reaktion lediglich zum Dimeren führt, zeigt auch die Übereinstimmung von der aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten berechneten und durch die Druckänderung gemessenen Gleichgewichtskonstanten K. Wäre die Polymerisation weiter als bis zum Dimeren gegangen, so hätte sich kein stationärer Gleichgewichtszustand einstellen können.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dampfdrucke des völlig reinen Cyclopentadiens und Dicyclopentadiens gemessen. Die gefundenen Daten lassen sich über den ganzen Meßbereich durch empirische Formeln darstellen.

Für das Cyclopentadien gibt die Gleichung:

$$\lg {}^{10}p = -\frac{8428}{4{,}573 \,.\, T} + 1{,}75 \lg {}^{10}T - 0{,}00679 \,.\, T + 6{,}518,$$

für das Dicyclopentadien die einfachere Formel:

$$\lg {}^{10}p = -\frac{10\,930}{4{,}573 \,.\, T} + 8{,}316$$

die Meßdaten zwischen 0 und 760 mm Hg.Druck gut wieder.

Die Verdampfungswärmen betragen also:

für das Cyclopentadien = 8400 cal,

für das Dicyclopentadien = 10900 cal.

2. Bildung und Zerfall des Dicyclopentadiens wurden kinetisch in der Gasphase gemessen, und zwar in einem Druckgebiete zwischen 180 mm und 510 mm Hg-Druck und einem Temperaturgebiet zwischen 132° und 182° C. Die dazu benutzte Quarzapparatur wurde im einzelnen beschrieben. Die Bildungsreaktion ist eine bimolekulare, die Zerfallsreaktion eine monomolekulare Umsetzung. Für die Dimerisation des Cyclopentadiens ergibt sich bei einem mittleren van 't Hoffschen Temperaturkoeffizienten für 10° von 1,58 eine Aktivierungswärme von 16 900 cal mit einer empirischen Genauigkeit von etwa ± 3%; für die Depolymerisation des Dicyclopentadiens bei einem Temperaturkoeffizienten von 2,62 pro 10° Temperaturerhöhung eine Aktivierungswärme von 37 000 cal mit einer Genauigkeit von etwa ± 5%.

Hin- und Rückreaktion lassen sich darstellen durch die Arrheniusschen Gleichungen für die Polymerisation:

$$k = 6{,}0 \,.\, 10^{6} \,.\, e^{-\frac{16900}{RT}} \; \frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \,.\, \text{Sek}};$$

für die Depolymerisation:

$$k = 2 \cdot 10^{14} \cdot e^{\frac{-37000}{RT}} \quad \frac{1}{\text{Sek}} \cdot$$

3. Das Gleichgewicht Cyclopentadien $\rightleftarrows$ Dicyclopentadien wurde in einigen Versuchen von beiden Seiten her praktisch erreicht und gemessen. Die durch Division der Geschwindigkeitskonstanten berechneten Werte stimmen mit den praktisch gemessenen innerhalb der Versuchsfehler bestens überein.

Tabelle 26.

Gleichgewichtskonstanten $K_n = \frac{n^2_{\text{Cycl.}}}{n_{\text{Dicycl.}}}$

Temperatur	K berechnet	K gefunden
152,0°	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$	$1{,}71 \cdot 10^{-3}$
170,5°	$4{,}40 \cdot 10^{-3}$	$4{,}35 \cdot 10^{-3}$
181°	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$

Hieraus folgt als Wärmetönung der Gesamtreaktion im Mittel 19700 cal., während sich als Differenz der Aktivierungswärmen der Hin- und Rückreaktion der Wert 20100 cal. ergibt.

4. Sowohl Hin- wie Rückreaktion sind keine Kettenreaktionen, sie sind unabhängig von einem Zusatz von Stickstoff, Wasserdampf und Luft. Diese Tatsache wurde im Hinblick auf die Theorien von Mark und Staudinger kurz diskutiert.

5. Der völlig eindeutige Verlauf der Polymerisationsreaktion gibt keinen Anhalt dafür, daß unter unseren Versuchsbedingungen ein zweites isomeres Dicyclopentadien entsteht.

6. Der ungewöhnlich kleine sterische Faktor der Polymerisationsreaktion wird im Hinblick auf neuere Arbeiten von Evans und Eyring u. a. diskutiert.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1936 bis zum Mai 1937 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin durchgeführt.

Herrn Dozenten Dr. habil. G. R. Schultze. der mir die Arbeit gab, danke ich für seine unermüdliche Förderung und für seine wertvollen Anregungen herzlichst. Ferner bin ich Herrn Professor Dr. M. Bodenstein für sein wohlwollendes Interesse an der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Professor P. Günther danke ich für die Bereitstellung der Mittel des Institutes für die Durchführung der Versuche.

Lebenslauf.

Ich, Günter König, wurde am 31. August 1913 als Sohn des Lehrers Kurt König in Berlin-Mariendorf geboren. Nach der Grundschule besuchte ich die Eckener-Oberrealschule zu Mariendorf, wo ich Ostern 1932 das Abitur an der realgymnasialen Abteilung mit Auszeichnung bestand. Anschließend studierte ich in Freiburg i. Br. Chemie und Physik. Vom W. S. 1933/34 bis zum S. S. 1937 setzte ich das Studium an der Universität Berlin fort, wo ich im Herbst 1934 die erste, im Frühjahr 1936 die zweite Verbandsprüfung für Chemiker bestand. Im W. S. 1935/36 war ich als Hilfsassistent, vom 1. Oktober bis 31. Dezember 1936 als Assistent im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität tätig. Seit Januar 1937 bin ich als Angestellter im Reichskriegsministerium beschäftigt.

Meine Hochschullehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bodenstein, Fromherz, Günther, Kohlschütter, Leuchs, Mie, Ohle, Schlenk, Schrauth, Schultze, Staudinger, Tiede, Wehnelt, Weidenhagen und Zintl.

Druck: H. Wolff, Berlin-Mariendorf